

ロジウム (Rh) は、非常に高い窒素酸化物 (NOx) 還元活性を持つため、自動車排ガス浄化用触媒として用いられているが、希少かつ高価なため、代替材料が求められている。大分大学工学部の永岡勝俊准教授、九州大学稲森フロンティア研究センターの古山道久教授、九州大学大学院工学研究院の松村晶教授、京都大学大学院理学研究科の北川宏教授らの研究チームは、パラジウム (Pd) とルテチウム (Ru) からなる合金ナノ粒子が、Rh と同等以上の非常に高い自動車排ガス浄化性能を示すこと、その原因が PdRu 固溶型合金の持つ電子的な特徴が Rh と非常によく似ているためであることを明らかにした。Scientific Reports に 6 月 24 日、掲載された。

研究グループは、周期表上で Rh の両隣に位置する Pd と Ru が原子レベルで混合した合金を作ることができれば、周期表上で間に位置する Rh に似た性質を示し、しかも価格も安価な新しい物質となるのではないかと予想。従来、Pd と Ru はバルクレベルでは合金を作ることができない元素の組み合わせとして知られていたが、これまでの研究で、ナノサイズ化と化学的還元的手法を駆使することで、Pd と Ru が原子レベルで混合した PdRu 固溶型合金ナノ粒子 (PdRu-NPs) を合成することに成功している。しかし、PdRu-NPs が本

排ガス浄化性能 ロジウムを凌駕

当に Rh と同等の触媒性能を示すのかどうかは、十分明らかになっていなかった。

そこで、PdRu-NPs を用いた担持型触媒を開発し、Rh 触媒の代表的な用途である自動車排ガスの浄

化反応に対する触媒性能を調べた。高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) によって、開発した PdRu-NPs 触媒を観察した結果、直径 10 ナノメートル程度のナノ粒子が担体上に分散していた。また、ナノ粒子一つ一つを元素ごとにマッピングして分析した

結果、ナノ粒子中には Pd と Ru が均一に含まれており、2 つの元素が原子レベルで交じり合った固溶体の状態を保っていることが分かった。

この触媒を用いて自動車排ガス触媒の浄化性能を評価した結果、Rh 以外の触媒では低温で浄化することが難しかった NOx が、PdRu-NPs 上では効率的に除去されており、Rh と同等か、200 度 C 以下の温度域では Rh さえもしのぐ、非常に高い触媒性能を示すことを

見いだした。また、PdRu-NPs 以外の排ガス成分 (一酸化炭素、プロピレン) の除去に対しても非常に優れた触媒性能を示すことが分かった。

さらに、PdRu-NPs が Rh に匹敵する優れた触媒性能を示す理由を明らかにした。NO の浄化反応の最初のステップ

は、窒素原子と酸素原子の解離であることがこれまでの研究から知られている。NO が解離するためには、金属と吸着した NO の電子のやり取りが必要だが、Rh は電子的に NO との電子の授受に適した構造をしており、これが、Rh が優れた NOx 浄化活性を示す理由であると

考えられている。今回、密度汎関数理論に基づき PdRu 合金の電子構造 (状態密度) を理論的に検討。その結果、PdRu 合金の電

新規合金ナノ粒子開発

さらに今回の研究成果は、目的とする元素の性質や特徴を、別の元素の原子

子構造は Rh と非常によく似た特徴を備えていることが明らかになった。また、PdRu が示す電子的特徴は単純な Pd と Ru の足し合わせではなく、Pd と Ru が原子レベルで混合した固溶体を作ること初めて発現するということも分かった。この結果は PdRu-NPs が電

子的に Rh と同等の特徴を備えること、つまり「擬似ロジウム」として振る舞い、NO の解離を促進していることを示している。自動車触媒を中心にロジウムの需要は今後増々高まっていくものと予想されている。今回開発した PdRu 固溶ナノ合金は、自動車触媒だけでなく、現在 Rh が利用されているさまざまな用途、分野で擬似ロジウムとして利用することが期待できる。